

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01L 35/34, 35/16	A1	(11) 国際公開番号 WO99/54941 (43) 国際公開日 1999年10月28日 (28.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02162		
(22) 国際出願日 1999年4月23日 (23.04.99)		
(30) 優先権データ 特願平12/8107 1998年4月23日 (23.04.98)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中野和則 (NAKANO, Kazumori) [JP/JP] 田代博文 (TASHIRO, Hiroyumi) [JP/JP] 米津麻里 (YONETSU, Mari) [JP/JP] 〒744-8611 山口県下関市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究部 Yamaguchi, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(74) 代理人 弁理士 太田明男 (OHTA, Akio) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)		
(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING SINTERED BODY FOR THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, SINTERED BODY FOR THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING IT		
(54) 発明の名称 热電変換素子用焼結体の製造方法、熱電変換素子用焼結体、およびそれを用いた熱電変換素子		
<p style="text-align: center;"><math>\Delta T = Th - Tc</math> (<math>Th</math>: CONSTANT TEMPERATURE) 2 ... CONSTANT TEMPERATURE PLATE</p>		
(57) Abstract	<p>A method of manufacturing a sintered body for a thermoelectric conversion element for providing a thermoelectric conversion element excellent in productivity, high in mechanical strength and excellent in thermoelectric conversion characteristics; a sintered body for a thermoelectric conversion element produced using the method; and a thermoelectric conversion element using the sintered body; the method comprising mixing and crushing powder containing Bi, Te and Sb and powder containing Bi, Te and Se in an oxidation-controlled atmosphere, drying the mixed and crushed product and sintering the dried product in an inactive atmosphere to obtain a sintered body for a thermoelectric conversion element consisting of fine crystal grains with suitably oxidized surfaces.</p>	

(57)要約

本発明は、生産性に優れ、機械的強度が大きく、かつ熱電変換特性に優れた熱電変換素子が得られる熱電変換素子用の焼結体の製造方法、その製造方法を用いて作成した熱電変換素子用焼結体、およびその焼結体を用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。このため、本発明は、Bi、Te、Sbを含有する粉末、およびBi、Te、Seを含有する粉末を、酸化を抑制した雰囲気中で混合粉碎し、不活性雰囲気中で乾燥した後、不活性雰囲気中で焼結し、表面が適度に酸化された微細結晶粒からなる、熱電変換素子用の焼結体とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AI アルゼンチン	EE エストニア	LC セヒトシルクイン	SD スーダン
AM アルゼンチン	ES スペイン	LL スリビテシルクイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リトアニア	SI シリバニア
AV オセアニア	GA ガーナ	LS リスボン	SK スロ伐ケニア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グリナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BBC ベルギー	GG グルジア	LV ラトビア	SR スリバニア
BBG ボルダード・ファン	GH ガーナ	MA マロコ	TD ティゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TT タジキスタン
BJR ブラジル	GN ガニーナ	MD モルドバ	TM タルクメニスタン
BK ブルガル	GW ガンビア・ビサオ	MG マダガスカル	TR トルコ
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア・ブルガリア	TT トリニティ・トバゴ
CA カナダ	HRC クロアチア	JP 日本	UU ユーラシア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	UG ウガンダ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モンゴル	US 中国
CI コートジボアール	IE アイルランド	MR キナリクニア	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IL イスラエル	MW マラウイ	VN ベトナム
CN 中国	IN インド	MX メキシコ	YU ヨーロッパ
CL クリーリカ	IS アイスランド	NE ナイジェル	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
DK デンマーク	KU 北朝鮮	PY パラグアイ	
	KR 韓国	PY ボルトガル	
		RO ポーランド	
		RU ベラルーシ	

## 明細書

熱電変換素子用焼結体の製造方法、熱電変換素子用焼結体、およびそれを用いた  
熱電変換素子

5

## 技術分野

本発明は、熱電変換素子に用いる焼結体の製造方法、その製造方法を用いて作成した熱電変換素子用焼結体、およびその焼結体を用いた熱電変換素子に関する。

10

## 背景技術

熱電変換素子は熱を電気に変換する機能（ゼーベック効果）と、電気を熱に変換する機能（ペルチエ効果）を有しており、エネルギー変換技術への応用が期待されている。特に、ペルチエ効果を利用する分野として、オプトエレクトロニクスを支える光デバイスの温度調節器用のモジュールとしての用途が期待されている。温度調節器用のモジュールとしては、Bi-Te-Sb系熱電変換素子（以下p型熱電変換素子という）と、Bi-Te-Se系熱電変換素子（以下n型熱電変換素子という）を組み合わせ、これに直流電圧を印加することにより発熱と吸熱を生じさせるものがある。

15

上記のp型熱電変換素子やn型熱電変換素子を製造する方法としては、原料粉末を溶解させ、一方向凝固法を用いて単結晶のインゴットを棒状に成長させる方法（特開平1-202343号公報）や、原料粉を溶解して得られた多結晶インゴットを粉碎して得られた合金粉末を、ホットプレス法を用いてバルク状に焼結する方法（特開平1-106748号公報）を用い、得られたインゴットやバルク状焼結体を所望形状に切断加工して素子とする方法が行われている。

しかし、特開平1-202343号公報記載の製造方法によると、比較的熱電

特性に優れた熱電変換素子が得られるものの、機械的強度が極端に小さいために加工により損傷しやすく、製造歩留りに乏しい。また、得られた熱電変換素子は寸法精度に欠けたものが多い。また特開平1-106748号公報の製造方法によると、溶製法によるよりも若干大きな機械的強度を有する熱電変換素子が得られるが、多結晶インゴットを粉碎する際に粉末表面が酸化したり不純物が混入する5ために、特性に優れた熱電変換素子が得られ難い。

さらに、原料粉を粉碎混合し成形し、焼結して熱電材料を製造する際に、粉碎混合粉末、焼結、アニールのいずれかの工程において還元処理する方法（特開平3-41780号公報）が行われている。この方法は、実際には焼結を還元雰囲10気中で行うものであり、熱電特性に優れた熱電変換素子が得られるものの、焼結に長時間を要し生産性に乏しく、また焼結体の結晶粒が粗大化するために、得られた焼結体の機械的強度が小さく、所望の寸法形状に加工することが困難であり、加工歩留りに乏しい。

本発明は、生産性に優れ、機械的強度が大きく、かつ熱電変換特性に優れた熱15電変換素子が得られる熱電変換素子用の焼結体の製造方法、その製造方法を用いて作成した熱電変換素子用焼結体、およびその焼結体を用いた熱電変換素子を提供することを課題とする。

#### 図面の簡単な説明

20 図1は冷却モジュールおよび冷却モジュールの冷却特性の評価方法を示す概略図である。図2は冷却モジュールの冷却特性を示すグラフである。

#### 発明の開示

本発明の請求項1に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法は、少なくともB25 iを含有する粉末と、少なくともT eを含有する粉末と、少なくともS bを含有する粉末を、有機溶媒を分散媒体とし、大気から遮断した状態でポット中に充填

して湿式粉碎混合した後不活性ガス雰囲気中で乾燥し、次いでホットプレス法を用い、真空中100～250°Cで予備加熱した後、不活性ガス雰囲気中で420～500°Cで焼結するBi-Te-Sb系熱電変換素子に用いる熱電変換素子用焼結体の製造方法であり、少なくともBiを含有する粉末が単元素Bi粉末、少なくともTeを含有する粉末が単元素Te粉末、少なくともSbを含有する粉末が単元素Sb粉末であることを特徴とする。

また、請求項3に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法は、少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末を、有機溶媒を分散媒体とし、大気から遮断した状態でボット中に充填して湿式粉碎混合した後、不活性ガス雰囲気中で乾燥し、次いでホットプレス法を用い、真空中100～250°Cで予備加熱した後、不活性ガス雰囲気中で420～520°Cで焼結するBi-Te-Se系熱電変換素子に用いる熱電変換素子用焼結体の製造方法であり、少なくともBiを含有する粉末が単元素Bi粉末、少なくともTeを含有する粉末が単元素Te粉末、少なくともSeを含有する粉末が単元素Se粉末であることを特徴とし、また前記の少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末に、さらにドーバントとしてSbI<sub>3</sub>を添加することを特徴とし、さらに前記SbI<sub>3</sub>を、前記の少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末との総和量に対して、0重量%を超えて0.2重量%まで添加することを特徴とする。

また本発明の熱電変換素子用焼結体は、Bi-Te-Sb系熱電変換素子に用いる(Bi<sub>2</sub>Te)<sub>3</sub>(Sb<sub>2</sub>Te)<sub>3</sub>なる組成を有する金属間化合物からなる焼結体においては、前記Xの値が0.15～0.25であり、またBi-Te-Se系熱電変換素子に用いる(Bi<sub>2</sub>Te)<sub>3</sub>(Bi<sub>2</sub>Se)<sub>3</sub>なる組成を有する金属間化合物からなる焼結体においては、前記Xの値が0～0.1であることを特徴とする。また、Bi-Te-Sb系熱電変換素子に用いる焼結体の結晶粒は1.0～15μmであることを特徴とし、B

i-Te-S<sub>e</sub>系熱電変換素子に用いる焼結体の結晶粒は0.1~10μmであることを特徴とする。さらに、Bi-Te-S<sub>b</sub>系熱電変換素子に用いる焼結体の酸素含有量は0.25~1.0%であることを特徴とし、Bi-Te-S<sub>e</sub>系熱電変換素子に用いる焼結体の酸素含有量は0.1~0.6%であることを特徴とする。

5 またさらにこれらの焼結体の圧縮強度が10kgf/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする。

さらに本発明の熱電変換素子は、上記のいずれかに記載の熱電変換素子用焼結体を用いたことを特徴とする。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

熱電材料の性能を示す性能指数Zは下記の式で表される。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

ここで $\alpha$ はゼーベック係数（素子の両端に1°Cの温度差を生じさせた場合の熱起電力）、 $\rho$ は比抵抗、 $\kappa$ は熱伝導率である。この式から分かるように、性能指数15 Zを向上させるためには $\alpha$ を増大させ、 $\rho$ および $\kappa$ を低減させる必要がある。これらのが、 $\rho$ 、および $\kappa$ は熱電材料を構成する元素の種類、量、組成比、および熱電材料の製造方法により、大きな影響を受ける。

本発明においては、粉末冶金法を用いて微細結晶粒からなる熱電材料の焼結体を作成し、機械的強度に優れ、切断加工時に欠損や破壊を生じることのない、加

20 工歩留りに優れた熱電変換素子用焼結体を得ることを目的として鋭意研究を重ねた結果、適正な原料粉末を用い、好適な熱電変換特性が得られる合金組成となるような配合比で原料粉を混合し、適正な保護雰囲気中で適正時間原料粉を粉碎混合した後、適正な雰囲気中で適正時間焼結することにより、適度に酸化された微細な結晶粒からなり、目的とする優れた機械的強度を有するとともに、優れた熱25 電変換特性を有する熱電変換素子用焼結体が得られることが判明した。以下本発明を詳細に説明する。

まず、Bi-Te-Sb系熱電変換素子（p型熱電変換素子）に用いる焼結体の製造方法について説明する。原料粉としては少なくともBi、Te、Sbの少なくとも1種を含有する合金粉末、例えばBi、Te、およびSbを溶解して得られる合金のインゴットを粉碎して得られる合金粉などを用いることができるが、  
5 それぞれ単元素のBi粉末、Te粉末、およびSb粉末を用いてもよい。これらの原料粉は200μm以下の粒径を有していることが好ましい。これらの原料粉末を、 $(Bi:Te)_{1-x}(Sb:Te)_{x-1}$ なる組成を有する金属間化合物において、Xの値が0.15～0.25となるように化学量論的に秤量する。これらの原料粉末を焼結して得られた $(Bi:Te)_{1-x}(Sb:Te)_{x-1}$ からなる焼結体において、Xの値が0.15未満およ  
10 び0.25を超える場合は性能指数Zが低くなり、好ましくない。より好ましいXの値の範囲は0.18～0.22である。

上記のようにして秤量した原料粉を粉碎混合する。粉碎混合は乾式あるいは湿式のいずれでもよいが、粉碎混合時に原料粉が必要以上に酸化しないように粉碎混合する必要がある。湿式法を用いて粉碎混合する場合は、原料粉をポットに充  
15 填した後、ポットの上縁まで有機溶媒を満たす。この時原料粉が有機溶媒とともに溢れ出ないように、有機溶媒をできるだけ静かに注入する必要がある。所定量の原料粉を投入し終えた後、ポットに蓋を締め、原料粉と有機溶媒を密封する。このポットに蓋を締める際にもポット上端部に大気が残存しないように密封する。有機溶媒としてはエタノールやブタノール等のアルコール類や各種の溶媒を用い  
20 ることができるが、作業環境への配慮や蒸発速度が大きいことなどから、アセトンを用いることが好ましい。

上記のようにして有機溶媒とともにポット中に密封した原料粉を、ボールミル等の混合と粉碎を同時に実行する手段を用いて粉碎混合する。好ましくは遊星型ボールミルを用いる。粉碎混合時間は、ポットの回転速度にもよるが、1～12時間  
25 が好ましい。このようにして原料粉は0.05～2.5μmの平均粒径を有する微粉に粉碎混合されるとともに、粉末表面が適度に酸化される。原料粉として単元

素のB i粉末、Te粉末、およびSb粉末を用いた場合は、この粉碎混合によりメカニカルアロイ化が進行し、メカニカルアロイによる極微細合金が後の焼結工程で固相焼結することにより、微細結晶粒からなる組織が得られる。

上記のようにして粉碎混合し、適度に酸化された微細混合粉は、それ以上の酸

5 化を防止するために密閉容器中で窒素を流しながら加熱乾燥する。

上記のようにして乾燥した微細混合粉を所定寸法を有するカーボンダイス中に充填し、ホットプレスを用いて焼結した。焼結は真空中100～250°Cで予備加熱した後、不活性ガス雰囲気中で420～500°Cの温度で15分～2時間保持して焼結する。この真空中における予備加熱により、ダイスに充填する際に粉

10 末に吸着した酸素が除去され、所定の酸素量を有する焼結体が得られる。予備加熱温度が100°C未満の場合は吸着酸素が十分に除去されず、好ましい性能指数Zを有する焼結体が得られない。一方、250°Cを超える温度で予備加熱すると加圧力を作用させる前に金属の拡散が進行し、結晶粒が粗大化するので好ましくない。予備加熱時間は5～60分間程度で十分である。予備加熱した後、粉末が

15 蒸発揮散するのを防止するために雰囲気をアルゴン等の不活性ガス雰囲気に切り替え、焼結均熱温度まで加熱する。ホットプレスによる加圧は、焼結均熱温度に達してから、100kg/cm<sup>2</sup>～1ton/cm<sup>2</sup>の加圧力で行う。加圧力が100kg/cm<sup>2</sup>未満の場合は焼結体の密度の向上が不十分となり、十分な機械的強度を有する焼結体が得られない。一方、1ton/cm<sup>2</sup>を超える圧力を作

20 用させてもそれ以上密度が向上せず、不経済である。焼結均熱温度が420°C未満の場合は拡散が十分に進行せず、焼結に長時間を要し、生産性に乏しくなり好ましくない。一方、焼結均熱温度が500°Cを超えると液相が出現し、結晶粒が極端に粗大化するので好ましくない。焼結均熱時間は15分～2時間で十分な機械的強度を有する焼結体が得られる。焼結均熱時間が15分未満の場合は拡散が

25 十分に進行せず、十分な機械的強度を有する焼結体が得られない。一方、焼結均熱時間が2時間を超えると結晶粒が粗大化し、十分な機械的強度を有する焼結体

が得られない。

以上のようにして、本発明のBi-Te-Sb系熱電変換素子（p型熱電変換素子）が得られる。

次に、Bi-Te-Se系熱電変換素子（n型熱電変換素子）に用いる焼結体の

5 製造方法について説明する。原料粉としては少なくともBi、Te、Seの少なくとも1種を含有する合金粉末、例えばBi、Te、およびSeを溶解して得られる合金のインゴットを粉碎して得られる合金粉などを用いることができるが、それぞれ単元素のBi粉末、Te粉末、およびSe粉末を用いてもよい。これらの原料粉は200μm以下の粒径を有していることが好ましい。これらの原料粉  
(10) 末を、 $(Bi_xTe)_{1-x}(Bi_xSe)_x$ なる組成を有する金属間化合物において、Xの値が0～0.1となるように化学量論的に秤量する。これらの原料粉末を焼結して得られた $(Bi_xTe)_{1-x}(Bi_xSe)_x$ からなる焼結体において、Xの値が0.1を超える場合は性能指数Zが低くなり、好ましくない。より好ましいXの値の範囲は0～0.05である。

15 n型熱電変換素子はp型熱電変換素子に比べてキャリア濃度の影響を受けやすく、キャリア濃度を増加させて比抵抗ρを低下させることは、性能指数Zを向上させるために有利である。そこで、キャリア濃度を増加させるドーパントとして、SbI<sub>3</sub>を上記の少なくともBi、Te、Seの少なくとも1種を含有する合金粉末を粉碎混合する際に添加してもよい。SbI<sub>3</sub>は、前記の合金粉末の総和量  
20 に対して、0重量%を超える0.2重量%まで添加することが好ましい。SbI<sub>3</sub>を0.2重量%を超えて添加すると、比抵抗ρは低下するものの、ゼーベック係数αの低下および熱伝導率κの増大により、結果として性能指数Zが低下するので好ましくない。

上記のようにして秤量したn型熱電変換素子用焼結体の原料粉を、p型熱電変換素子用の原料粉の場合と同様にして粉碎混合し、微細化し適度に酸化させる。  
25 そしてp型熱電変換素子用の混合粉碎粉の場合と同様にして、密閉容器中で空素

を流しながら加熱乾燥する。次いで、加熱温度（焼結均熱温度）が420～520°Cである以外はp型熱電変換素子用の焼結体の焼結条件と同様にして、混合粉砕し乾燥した微細粉末を焼結し、n型熱電変換素子用焼結体が得られる。焼結均熱温度の下限および上限は、p型熱電変換素子用焼結体の焼結温度の上下限を規定した理由と同様の理由により規定される。

上記のようにして製造されたp型熱電変換素子用焼結体は、前述した理由により  $(Bi,Te)_x(Sb,Te)_1-x$  なる組成を有する金属間化合物において、前記Xの値が0.15～0.25であることが好ましい。また上記のようにして製造されたn型熱電変換素子用焼結体も、前述した理由により  $(Bi,Te)_{1-x}(Bi,Se)_x$  なる組成を有する金属間化合物からなる焼結体において、前記Xの値が0～0.1であることが好ましい。

さらに、上記のようにして製造されたp型熱電変換素子用焼結体およびn型熱電変換素子用焼結体は、p型熱電変換素子用焼結体においては、1.0～1.5μm、n型熱電変換素子用焼結体においては、0.1～1.0μmの結晶粒径を有していることが好ましい。またp型熱電変換素子用焼結体の酸素含有量は0.25～1.0%であることが好ましく、n型熱電変換素子用焼結体の酸素含有量は0.1～0.6%であることが好ましい。またこれらの焼結体は10kgf/mm<sup>2</sup>の圧縮強度を有していることが好ましい。これらの焼結体において0.1μm未満の結晶粒径を有する焼結体を得ることは極めて困難であり、1.5μmを超える結晶粒径を有する焼結体は脆く、機械的強度が極端に小さいために加工により損傷しやすく、製造歩留りに乏しい。さらに、p型熱電変換素子用焼結体においては、1.0μm以上の結晶粒径を有するもので良好な性能指数Zが得られ、n型熱電変換素子用焼結体においては、1.0μm以下の結晶粒径を有するもので良好な性能指数Zが得られる。また、p型熱電変換素子用焼結体においては、焼結体の酸素含有量が0.25%未満および1.0%を超える場合は良好な性能指数Zが得られず、n型熱電変換素子用焼結体においては、焼結体の酸素含有量は0.1%未

満および、0.6%を超える場合は良好な性能指数Zが得られず、好ましくない。

さらに、焼結体の圧縮強度が10kgf/mm<sup>2</sup>未満の場合は加工を施す際の強度に乏しく、加工により損傷しやすく好ましくない。圧縮強度の上限は特に限定するものではないが、30kgf/mm<sup>2</sup>を超える圧縮強度を有する焼結体を得

5 ることは、極めて困難である。

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1:p型熱電変換素子用焼結体の製造)

ファイブナインの純度のBi粉、ファイブナインの純度のSb粉、およびフォアナインの純度のTe粉を、(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>なる組成を有する金属間化合物に

10 おいて、Xの値が表1に示す化学量論的値となるように原料粉として秤量した。

この原料粉をアルミナ製のポットに入れ、アセトンを上縁まで満たす。この時原料粉が有機溶媒とともに溢れ出ないようにできるだけ静かに有機溶媒を注入した後、ポット上端部に大気が残存しないようにして蓋を閉め、原料粉と有機溶媒を密封した。このように原料粉と有機溶媒を密封したポットを遊星型ポールミルに

15 載せ、250rpmの回転速度で表1に示す時間回転させ、原料粉を混合粉碎した。混合粉碎を終えた粉末スラリーをポットから取り出し、密閉容器中で窒素を流しながら60~90℃に加熱して乾燥した。次いで、乾燥した微細混合粉をカーボンダイス中に充填し、ホットプレスを用いて焼結した。焼結は表1に示す条件で真空中で予備加熱した後、アルゴン雰囲気中で表1に示す条件で均熱加熱し

20 焼結した。予備加熱温度および均熱焼結加熱温度に至るまでの昇温速度は、いずれも10℃/分とした。ホットプレスによる加圧は、焼結均熱温度に達してから、表1に示す加圧条件で行った。表1に示す均熱時間を経過させた後炉冷した。以上のようにして、p型熱電変換素子用焼結体を得た。

(実施例2:n型熱電変換素子用焼結体の製造)

25 ファイブナインの純度のBi粉、フォアナインのTe粉、およびツーナインの純度のSe粉を、(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>なる組成を有する金属間化合物において、X

の値が表2に示す化学量論的値となるように原料粉として秤量した。また一部はさらにSbI<sub>3</sub>を表2に示す量で添加した。これらの原料粉を、実施例1に示した方法と同様にして表2に示す条件で粉碎混合し乾燥した。次いで、乾燥した微細混合粉を実施例1に示した方法と同様にして表2に示す条件で焼結し、n型熱電変換素子用焼結体を得た。

表1

## p型熱電変換素子用焼結体の作成条件

試料 No	組成 (X)	粉碎 混合 (hr)	予備加熱		均熱焼結		加圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	区分
			温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (hr)		
1	0.10	2	200	15	450	1	300	比較例
2	0.15	2	200	15	450	1	300	本発明
3	0.2	2	200	15	450	1	300	本発明
4	0.25	2	200	15	450	1	300	本発明
5	0.3	2	200	15	450	1	300	比較例
6	0.2	0.5	200	15	450	1	300	比較例
7	0.2	1	200	15	450	1	300	本発明
8	0.2	10	200	15	450	1	300	本発明
9	0.2	12	200	15	450	1	300	本発明
10	0.2	14	200	15	450	1	300	比較例
11	0.2	2	90	15	450	1	300	比較例
12	0.2	2	100	15	450	1	300	本発明
13	0.2	2	250	15	450	1	300	本発明
14	0.2	2	270	15	450	1	300	比較例
15	0.2	2	200	5	450	1	300	本発明
16	0.2	2	200	60	450	1	300	本発明
17	0.2	2	200	15	400	1	300	比較例
18	0.2	2	200	15	420	1	300	本発明
19	0.2	2	200	15	500	1	300	本発明
20	0.2	2	200	15	520	1	300	比較例
21	0.2	2	200	15	450	0.2	300	比較例
22	0.2	2	200	15	450	0.25	300	本発明
23	0.2	2	200	15	450	3	300	比較例
24	0.2	2	200	15	450	1	70	比較例
25	0.2	2	200	15	450	1	100	本発明
26	0.2	2	200	15	450	1	1000	本発明

表2  
n型熱電変換素子用焼結体の作成条件

試料 No	組成 (X)	Sb <sub>2</sub> 添加 (Wt%)	粉碎 混合 (hr)	予備加熱		均熱焼結		加圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	区分
				温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (hr)		
27	0	0.05	8	200	15	480	1	300	本発明
28	0.03	0.05	8	200	15	480	1	300	本発明
29	0.05	0.05	8	200	15	480	1	300	本発明
30	0.1	0.05	8	200	15	480	1	300	本発明
31	0.12	0.05	8	200	15	480	1	300	比較例
32	0.05	0	8	200	15	480	1	300	比較例
33	0.05	0.1	8	200	15	480	1	300	本発明
34	0.05	0.2	8	200	15	480	1	300	本発明
35	0.05	0.23	8	200	15	480	1	300	比較例
36	0.05	0.05	0.5	200	15	480	1	300	比較例
37	0.05	0.05	1	200	15	480	1	300	本発明
38	0.05	0.05	10	200	15	480	1	300	本発明
39	0.05	0.05	12	200	15	480	1	300	比較例
40	0.05	0.05	8	90	15	480	1	300	比較例
41	0.05	0.05	8	100	15	480	1	300	本発明
42	0.05	0.05	8	250	15	480	1	300	本発明
43	0.05	0.05	8	270	15	480	1	300	比較例
44	0.05	0.05	8	200	5	480	1	300	本発明
45	0.05	0.05	8	200	60	480	1	300	本発明
46	0.05	0.05	8	200	15	400	1	300	比較例
47	0.05	0.05	8	200	15	420	1	300	本発明
48	0.05	0.05	8	200	15	520	1	300	本発明
49	0.05	0.05	8	200	15	540	1	300	比較例
50	0.05	0.05	8	200	15	480	0.2	300	比較例
51	0.05	0.05	8	200	15	480	0.25	300	本発明
52	0.05	0.05	8	200	15	480	2	300	比較例
53	0.05	0.05	8	200	15	480	1	70	比較例
54	0.05	0.05	8	200	15	480	1	100	本発明
55	0.05	0.05	8	200	15	480	1	1000	本発明

上記のようにして得られた焼結体から  $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  の寸法を有する試料を切り出し加工し、各種の特性を測定した。比抵抗  $\rho$  は直流 4 端子法を用いて測定した。ゼーベック係数  $\alpha$  は試料の両端に  $10\text{ }^\circ\text{C}$  の温度差を生じさせた場合に発生する熱起電力から算出した。熱伝導率  $\kappa$  はレーザーフラッシュ法を用いて測定した。これらの測定値を下式

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

に代入し、性能指数  $Z$  を求めた。また走査型電子顕微鏡を用いて焼結体の破面を撮影し、5 視野の撮影像から結晶粒径の平均値を求めた。さらに赤外線吸収法を用いて試料の酸素含有量を求めた。またさらに試料の圧縮強度を測定した。これらの特性の測定結果を表 3 および 4 に示す。また比較材として、市販の溶製材から p 型熱電変換素子および n 型熱電変換素子の特性の測定結果も表 3 および 4 に示す。

表3

## p型熱電変換素子用焼結体の特性評価結果

試料 No	性能指数 Z ( $\times 10^{-3} \text{W/K}$ )	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	酸素含有量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	区分
1	2.5	6	0.35	14	比較例
2	2.7	5	0.35	15	本発明
3	2.9	6	0.32	17	本発明
4	2.7	6	0.34	12	本発明
5	2.3	8	0.29	17	比較例
6	2.6	22	0.21	6	比較例
7	2.8	15	0.25	10	本発明
8	2.7	1.3	0.85	24	本発明
9	2.6	1.0	0.99	25	本発明
10	2.4	0.7	1.21	30	比較例
11	2.3	6	1.02	15	比較例
12	2.6	4	0.68	21	本発明
13	2.6	7	0.54	18	本発明
14	2.5	16	0.42	9	比較例
15	2.8	6	0.42	21	本発明
16	2.7	8	0.28	16	本発明
17	2.0	4	0.48	7	比較例
18	2.6	5	0.45	10	本発明
19	2.8	12	0.25	13	本発明
20	2.8	22	0.25	18	比較例
21	2.5	4	0.36	23	比較例
22	2.6	5	0.35	22	本発明
23	2.5	10	0.20	11	比較例
24	2.5	11	0.26	8	比較例
25	2.7	8	0.28	13	本発明
26	2.9	3	0.32	25	本発明
C?	2.3	31	0.38	7	比較材

注) C? : 市販の溶製材

表4

## n型熱電変換素子用焼結体の特性評価結果

試料No	性能指数Z ( $\times 10^{-3} \text{W/K}$ )	結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	酸素含有量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	区分
27	2.5	0.7	0.35	21	本発明
28	2.7	0.5	0.32	20	本発明
29	2.6	0.4	0.29	23	本発明
30	2.4	0.4	0.28	22	本発明
31	2.3	0.6	0.30	21	比較例
32	2.3	0.3	0.37	25	比較例
33	2.5	1	0.35	21	本発明
34	2.4	2	0.35	19	本発明
35	2.2	3	0.37	20	比較例
36	2.1	21	0.10	7	比較例
37	2.6	9	0.10	11	本発明
38	2.5	0.1	0.60	30	本発明
39	2.3	0.1	0.80	31	比較例
40	2.2	0.3	0.70	21	比較例
41	2.4	0.4	0.50	19	本発明
42	2.4	5	0.30	16	本発明
43	2.3	10	0.30	9	比較例
44	2.4	0.5	0.30	19	本発明
45	2.5	3	0.10	23	本発明
46	2.0	0.4	0.40	19	比較例
47	2.4	0.5	0.40	21	本発明
48	2.7	1	0.26	18	本発明
49	2.5	3	0.10	15	比較例
50	2.3	0.3	0.40	21	比較例
51	2.4	0.5	0.40	18	本発明
52	2.2	3	0.20	10	比較例
53	2.3	5	0.20	8	比較例
54	2.4	3	0.20	12	本発明
55	2.6	0.3	0.30	30	本発明
C°	2.0	33	0.50	8	比較材

表3および4に示すように、本発明の製造方法を用いて作成したp型熱電変換素子用焼結体およびn型熱電変換素子用焼結体は、市販の溶製材と比較し、機械的特性に優れているだけではなく、性能指数Zにおいても優れている。

次に、表3の試料番号3で示したp型熱電変換素子用焼結体と、表4の試料番号28で示したn型熱電変換素子用焼結体から、それぞれ断面が2mm×2mm、高さが2.5mmの素子を切り出し加工し、図1に示すように両素子の一端同士をCu板で接続し、それぞれの他にCu板を端子として取り付け、冷却モジュールとした。そして真空中においてこの冷却モジュール間に直流電流を印加した際に生じる温度低下を測定し、冷却特性を評価した。また上記の市販の溶製法によるp型熱電変換素子およびn型熱電変換素子から同一サイズの素子を切り出し加工し、上記と同様にして冷却特性を評価した。評価結果を図2に示す。図2に示すように、本発明の熱電変換素子は、市販の熱電変換素子に比べ優れた冷却特性を示す。

#### 15 産業上の利用可能性

本発明の熱電変換素子用焼結体の製造方法は、適正な原料粉末を用い、好適な熱電変換特性が得られる合金組成となるような配合比で原料粉を混合し、適正な保護雰囲気中で適正時間原料粉を粉碎混合した後、適正な雰囲気中で適正時間焼結する製造方法であり、本発明の製造方法を用いて作成した熱電変換素子用焼結体は、適度に酸化された微細な結晶粒からなり、目的とする優れた機械的強度を有するとともに、優れた熱電性能指数を示す。そして本発明の熱電変換素子用焼結体から作成した熱電変換素子は、優れた熱電変換特性を有している。

## 請求の範囲

1. 少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSbを含有する粉末を、有機溶媒を分散媒体とし、大気から遮断した状態でボット中に充填して湿式粉碎混合した後不活性ガス雰囲気中で乾燥し、次いでホットプレス法を用い、真空中100～250℃で予備加熱した後、不活性ガス雰囲気中で420～500℃で焼結する、Bi-Te-Sb系熱電変換素子に用いる熱電変換素子用焼結体の製造方法。  
5
2. 少なくともBiを含有する粉末が單元素Bi粉末、少なくともTeを含有する粉末が單元素Te粉末、少なくともSbを含有する粉末が單元素Sb粉末である、請求項1に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法。  
10
3. 少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末を、有機溶媒を分散媒体とし、大気から遮断した状態でボット中に充填して湿式粉碎混合した後不活性ガス雰囲気中で乾燥し、次いでホットプレス法を用い、真空中100～250℃で予備加熱した後、不活性ガス雰囲気中で420～520℃で焼結する、Bi-Te-Se系熱電変換素子に用いる熱電変換素子用焼結体の製造方法。  
15
4. 少なくともBiを含有する粉末が單元素Bi粉末、少なくともTeを含有する粉末が單元素Te粉末、少なくともSeを含有する粉末が單元素Se粉末である、請求項3に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法。  
20
5. 前記の少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末に、さらにドーパントとしてSbI<sub>3</sub>を添加することを特徴とする、請求項3または4に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法。  
25
6. 前記SbI<sub>3</sub>を、前記の少なくともBiを含有する粉末と、少なくともTeを含有する粉末と、少なくともSeを含有する粉末との総和量に対して、0重

量%を超える0.2重量%まで添加することを特徴とする、請求項5に記載の熱電変換素子用焼結体の製造方法。

7. Bi-Te-Sb系熱電変換素子に用いる $(Bi,Te)_{1-x}(Sb,Te)_{x-1}$ なる組成を有する金属間化合物からなる焼結体において、前記Xの値が0.15～0.25である

5 热電変換素子用焼結体。

8. Bi-Te-Se系熱電変換素子に用いる $(Bi,Te)_{1-x}(Bi,Se)_x$ なる組成を有する金属間化合物からなる焼結体において、前記Xの値が0～0.1である熱電変換素子用焼結体。

9. 烧結体の結晶粒径が1.0～15 $\mu m$ である請求項7に記載の熱電変換素子用焼結体。

10. 烧結体の結晶粒径が0.1～10 $\mu m$ である請求項8に記載の熱電変換素子用焼結体。

11. 烧結体の酸素含有量が0.25～1.0%である請求項7に記載の熱電変換素子用焼結体。

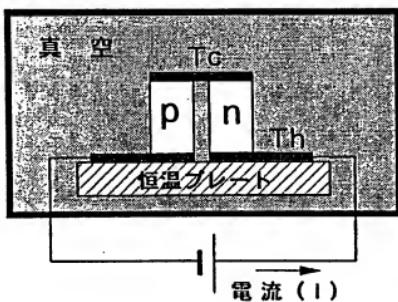
15 12. 烧結体の酸素含有量が0.1～0.6%である、請求項8に記載の熱電変換素子用焼結体。

13. 烧結体の圧縮強度が10kgf/mm<sup>2</sup>以上である請求項7～12のいずれかに記載の熱電変換素子用焼結体。

14. 請求項7～13のいずれかに記載の熱電変換素子用焼結体を用いた熱電20 変換素子。

1 / 2

第1図

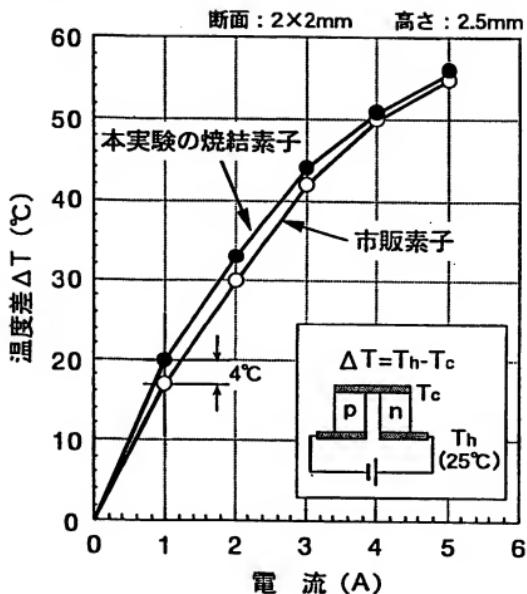


$$\Delta T = T_h - T_c$$

( $T_h$ は一定温度)

2 / 2

第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> H01L35/34, H01L35/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H01L35/34, H01L35/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-121063, A (Komatsu Ltd.), 6 May, 1997 (06. 05. 97), Column 4, line 35 to column 8, line 30 & WO, 9016086, A & EP, 476134, A & JP, 3-16281, A	7-10, 14
A	JP, 9-275228, A (Kubota Corp.), 21 October, 1997 (21. 10. 97), Column 4, line 22 to column 6, line 26 (Family: none)	1-6, 12, 13
X	JP, 9-275228, A (Kubota Corp.), 21 October, 1997 (21. 10. 97), Column 4, line 22 to column 6, line 26 (Family: none)	7, 9, 11, 14
A	JP, 6-216415, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 5 August, 1994 (05. 08. 94), Column 6, line 36 to column 20, line 40 (Family: none)	13
		1, 2

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
*A*	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
*E*	earlier document but published on or after the international filing date
*L*	document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
*O*	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
*P*	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"A"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 July, 1999 (21. 07. 99)	Date of mailing of the international search report 3 August, 1999 (03. 08. 99)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' H01L35/34  
 Int. C1' H01L35/16

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' H01L35/34  
 Int. C1' H01L35/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一館の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-121063, A (株式会社小松製作所) 6. 5月, 1 997 (06. 05. 97), 第4欄第35行-第8欄第30行& WO, 9016086, A&EP, 476134, A&JP, 3- 16281, A	7-10, 14
A		1-6, 12, 13
X	JP, 9-275228, A (株式会社クボタ) 21. 10月, 1 997 (21. 10. 97), 第4欄第22行-第6欄第26行 (ファミリーなし)	7, 9, 11, 14
A		13

C欄の統一にも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
  - 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
  - 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
  - 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
  - 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
  - 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張となる出願
- の日の後に公表された文献
  - 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
  - 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
  - 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
  - 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21. 07. 99	国際調査報告の発送日 03.08.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 栗野正明 電話番号 03-3581-1101 内線 3461 4M 9353

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-216415, A (出光石油化学株式会社) 5. 8月. 1994 (05. 08. 94), 第6欄第36行-第20欄第40 行 (ファミリーなし)	1, 2